

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201803113

外加电流阴极保护强化 ACF 激活 PDS 降解水中卡马西平

赵纯^{1,2}, 余聃², 李向宇², 刘臻², 张现可^{2,3}, 郑怀礼²

(1. 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室(重庆大学), 重庆 400044; 2. 三峡库区生态环境教育部重点实验室(重庆大学), 重庆 400045; 3. 济南历下控股集团有限公司, 济南 250102)

摘要: 卡马西平是一种典型的持久性的有机药物污染物, 采用一种新的外加电流阴极保护强化活性炭纤维(ACF)激活过硫酸盐(PDS)的高级氧化方法, 实现对水中卡马西平的高效降解. 考察该体系对比活性炭纤维激发过硫酸盐体系、阴极保护活性炭纤维电解体系、过硫酸盐体系、活性炭纤维吸附体系、电解体系等不同工艺对卡马西平的降解率, 探究过硫酸盐初始浓度、电压、初始 pH 等因素对体系的影响, 并通过活性炭纤维性质测定和自由基捕获探究其降解机制. 结果显示, 外加电流阴极保护增强活性炭纤维(ACF)激活过硫酸盐(PDS)体系对水中卡马西平的氧化降解率远高于其他 5 种处理工艺. 在外加电流阴极保护强化活性炭纤维(ACF)激活过硫酸盐(PDS)体系中, 过高的过硫酸盐浓度反而不利于卡马西平的降解, 在一定条件下存在一个适宜的过硫酸盐浓度范围; 电压的提高和初始 pH 为酸性(pH=3)更有利于对卡马西平的氧化降解. 此外, 该体系中活性炭纤维受到阴极电场保护, 使用寿命大大延长. 硫酸根自由基在体系去除卡马西平过程中起主导作用.

关键词: 过硫酸盐; 活性炭纤维; 电化学激活; 高级氧化; 卡马西平

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2019)02-0044-07

Degradation of carbamazepine in aqueous solution by electrically protected and enhanced activated carbon fibers activating peroxodisulfate

ZHAO Chun^{1,2}, YU Dan², LI Xiangyu², LIU Zhen², ZHANG Xianke^{2,3}, ZHENG Huaili²

(1. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control (Chongqing University), Chongqing 400044, China; 2. Key laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Environment, Ministry of Education (Chongqing University), Chongqing 400045, China; 3. Jinan Holding Group of Lixia Distract Co., Ltd., Jinan 250102, China)

Abstract: A novel oxidation way of electrically protected and enhanced activated carbon fibers (ACF) activating peroxodisulfate (PDS) was adopted in this work for the degradation of aqueous Carbamazepine, a sort of typical persistent medical pollutant. The removal rate by PDS system, ACF adsorption system, ACF activating PDS system, electrolysis system, protected ACF electrolysis system, and electrically protected and enhanced ACF activating PDS system was studied. The influences of PDS initial concentration, voltage, and initial pH value on the degradation of carbamazepine were also researched. Besides, characteristics detection of activated carbon fibers and radical quenching were conducted to reveal the oxidation mechanism in electrically protected and enhanced ACF activating PDS system. The results showed that the removal rate of carbamazepine in electrically protected and enhanced ACF activating PDS system was much higher than that in other processes. The excessive high initial PDS concentration could not promote the removal rate of carbamazepine. The removal rate of carbamazepine increased with the increase of voltage and the decrease of initial pH value. Activated carbon fibers could be protected from oxidation damaging with free electron implantation in cathode in electrically protected and enhanced ACF activating PDS process, which greatly prolonged its service life and significantly improved the utilization rate of PDS.

Keywords: peroxodisulfate; activated carbon fibers; electrochemical activating; advanced oxidation processes; carbamazepine

卡马西平(C₁₅H₁₂N₂O)是一种二苯并二氮杂衍生物, 结构式如图 1, 作为一种典型的抗癫痫和精神类有机药物, 在全球范围内被广泛使用. 但是, 卡马

西平需要通过芳环的羟基化和氨甲酰基部分的 N-葡萄糖醛酸化才能失活^[1], 且相对极性的卡马西平分子难以吸附到土壤和沉积物上^[2], 因此, 卡马西平及其代谢产物性质稳定、具有持久性. 据统计, 卡马西平的全球年均消耗量约 1 014 t, 其中约 28% 通过排泄的方式未经分解直接排入环境. 污水处理厂中传统工艺对卡马西平去除率通常低于 10%^[3], 污水处理厂出水(<6.3 μg/L)、地表水(<1.1 μg/L)甚

收稿日期: 2018-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(51308563); 大型仪器基金项目(201406150031); 中央高校基本业务费前沿交叉项目(2018CDQYCH0053)

作者简介: 赵纯(1982—), 男, 博士, 副教授

通信作者: 赵纯, pureson@163.com; pureson@cqu.edu.cn

至饮用水($<30 \text{ ng/L}$)中已经频频检测出卡马西平的存在^[4]。随着卡马西平及其代谢产物不断地进入水环境并形成普遍性累积,长时间作用于水生生态系统,会对水生物和人类健康造成持久性的危害^[5]。因此,探究可以与常规工艺相配合、高效且经济的水处理工艺将其彻底降解尤为重要。

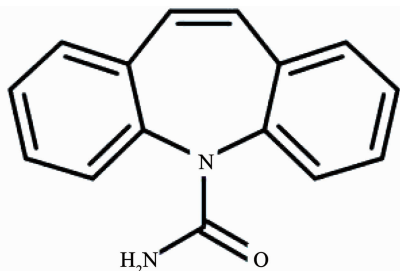


图1 卡马西平结构式

Fig.1 Structural graph of carbamazepine

基于硫酸根自由基的新型高级氧化技术在水处理领域得到大量的研究应用,对水中难降解有机物质的去除展现出巨大的潜力^[6]。与传统高级氧化技术中的羟基自由基相比,硫酸根自由基半衰期为 $30 \sim 40 \mu\text{s}$,远大于羟基自由基的半衰期^[7-8],具有优质的传质效率。目前,对于活化过硫酸盐产生硫酸根自由基展开了大量研究,活化方式包括:热^[9]、紫外^[10]、过渡金属^[11]、矿石^[12]、超声波^[13]、活性炭^[14]以及电化学活化^[15]。其中活性炭活化和电化学活化是两种具有很好前景的活化方式,但都存在一些限制因素。电化学活化过硫酸盐技术存在对水中低浓度难降解有机污染物的去除效果不够理想、电极和过硫酸盐的传质面积有限、容易发生将 H^+ 还原为 H_2 的副反应等问题。而活性炭活化过硫酸盐虽然具有一定成效,但许多研究显示其作为产生强氧化剂的催化剂在长期使用中出现表面催化基团会被氧化破坏、催化活性降低、活性炭使用寿命短等问题^[16-18]。两者结合的外加电流阴极保护强化 ACF 激活过硫酸盐有可能实现互补作用,ACF 能增大电极与过硫酸盐的接触面积,同时对低浓度有机物的吸附聚集作用有利于提高对低浓度有机物的氧化效率;而外加电流阴极电子补偿能够保护 ACF 表面催化基团免受氧化破坏,同时实现电和 ACF 激活过硫酸盐降解有机污染物。

本研究以外加电流阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系去除水中卡马西平,对比了其不同处理工艺的降解过程,探索 PDS 初始浓度、电压、初始 pH 等对体系的影响,并分析其降解机制。

1 实验

实验中卡马西平、过硫酸钠、乙醇、叔丁醇均为

分析纯级,溶液采用超纯水配制;高效液相色谱仪(Waters2487),美国 Waters 公司;双束场发射扫描电子显微镜系统(AURIGA),德国 Zeiss 公司。

实验在无隔膜电化学反应器中进行,实验装置如图 2 所示,圆柱形反应器,高 12 cm,直径 10 cm,底部有磁子搅拌。阳极采用钛镀铂材料,阴极为活性炭纤维材料,用钛丝固定在钛镀铂电极上;电极尺寸均为 $5 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$,阴阳极的间距为 1 cm。

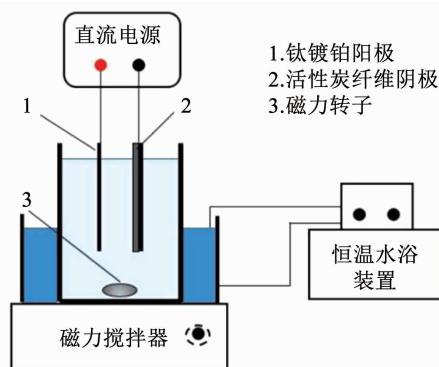


图2 反应器示意

Fig.2 Schematic diagram of reactor

采用超纯水配制卡马西平溶液,在无特殊说明的情况下,温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,卡马西平质量浓度为 10 mg/L ,过硫酸钠浓度为 0.1 mol/L ,pH 为 3,电压为 6 V 。

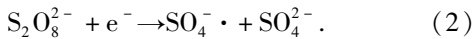
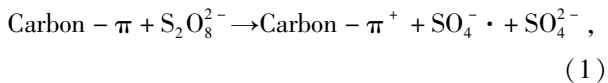
卡马西平质量浓度通过高效液相色谱仪测定,使用 C18 色谱柱,流动相为体积比 6:4 的乙腈/水混合液,流速 1.0 mL/min ,色谱柱温度 $35 \text{ }^\circ\text{C}$,进样量为 $10 \mu\text{L}$,检测波长 286 nm 。活性炭纤维电极的表面形貌通过扫描电镜表征,采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线,加速电流为 30 mA ,电压为 20 kV 。

2 结果与讨论

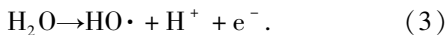
2.1 外加电流阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系的促进效果

考察了阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系、ACF 激活 PDS 体系、阴极保护 ACF 电解体系、PDS 体系、ACF 吸附体系及电解体系对水中卡马西平的去除情况。如图 3 所示,单独 PDS、ACF 吸附体系对卡马西平的降解率非常低,在反应 30 min 后降解率分别为 11.6% 、 6.9% ,电解体系对卡马西平降解率达 27.4% ,而阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系中卡马西平的降解率高达 98.8% ,远高于 ACF 吸附体系、PDS 体系以及电解体系等。其高效降解率可能是由于电、ACF 与 PDS 共同作用增强了体系中硫酸根自由基和羟基自由基的产生。Saputra 等^[14]提出的 ACF 表面基团能够通过不定域 π 电子传递,将 PDS 激发

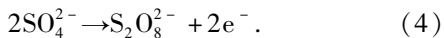
生成氧化能力更强的硫酸根自由基,如式(1)、(2):



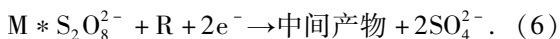
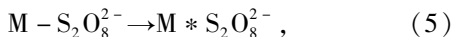
本研究中 ACF 激活 PDS 体系的降解率为 26.9%, 高于两者单独效果的累加, 可能是 ACF 一定程度上激发了 PDS 产生硫酸根自由基. 而当在 ACF 激活 PDS 体系中 ACF 表面外加阴极电场时, 电场和 ACF 可以同时促进羟基自由基和硫酸根自由基产生, 实现自由基路径的氧化. 根据已有研究, 在电解体系中, 有机污染物的氧化去除可以通过阳极直接氧化或者产生羟基自由基间接氧化实现, 如式(3)^[19]:



同时, 在电场作用下, PDS 在阴极获得电子激发硫酸根自由基, 而且有可能在阳极实现 PDS 的再生, 如式(4)^[20]:



此外, Song 等^[21]采用钛镀铂电极电激活 PDS 降解卡马西平发现, PDS 在阳极的激活氧化作用比其在阴极产生自由基氧化作用更明显. PDS 在阳极被激活为一种特殊的过渡态结构, 从而充当电子供体实现对卡马西平的非自由基氧化, 如式(5)、(6):



M 为阳极表面. 这也可能是体系降解有机物的重要途径之一. 此外, 相比普通电极电解, 阴极保护 ACF 电解体系对卡马西平的去除速率得到一定程度的提高, 体现 ACF 吸附作用对较低浓度下卡马西平去除的促进作用. 因此, 外加电流阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系具有复杂的自由基和非自由基氧化路径, 具有很好的研究应用前景.

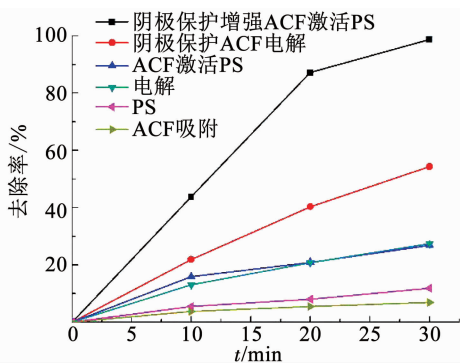


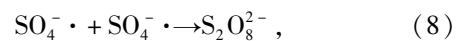
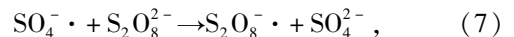
图 3 不同工艺对卡马西平的去除效果

Fig. 3 Removal of carbamazepine by different processes

2.2 外加电流阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系的影响因素

2.2.1 PDS 初始浓度对卡马西平降解的影响

控制其他条件不变, 考察了 0.05, 0.10, 0.15 mol/L 的 PDS 浓度对阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系氧化去除卡马西平的影响. 如图 4 所示, 当 PDS 浓度由 0.05 mol/L 提升至 0.10 mol/L, 体系对卡马西平的降解效果有了明显提升, 反应 30 min 时的降解率由 74.8% 提升至 98.8%. 然而当 PDS 浓度由 0.10 mol/L 提升至 0.15 mol/L 时, 前 5 min 体系的卡马西平降解速率提高了近 1 倍, 但是 5 min 后降解速率变缓, 最终 30 min 时其对卡马西平的降解率没有显著变化. 原因可能是 PDS 浓度达到一定程度时, 过多的过硫酸盐离子和硫酸根自由基之间产生副反应, 如式(7)、(8)^[22]:



减弱了对卡马西平的氧化效率. Liu 等^[23]在电激发 PDS 体系降解四环素盐酸盐中也发现了类似的现象.

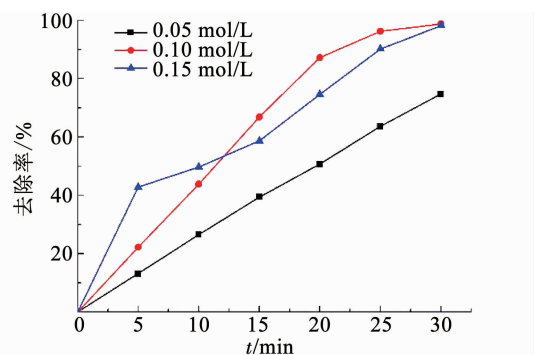


图 4 PDS 初始浓度对去除卡马西平的影响

Fig. 4 Effect of initial PDS concentration on the removal of carbamazepine

2.2.2 电压对卡马西平降解的影响

在电化学过程中, 电压一直被作为一个重要的影响变量, 当电极电位大于 6 V, 阴极易发生析氢副反应. 本次考察了在低于析氢电位下电压对阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系去除卡马西平的影响. 如图 5 所示, 随着电压由 4 V 提升至 6 V, 卡马西平降解率由 63.4% 提高到 98.8%. 一方面, 随着电压升高, 电极两端的势能越大, 电子密度越大, 促进 PDS 在阴极通过电子转移发生氧化还原反应产生硫酸根自由基, 如式(1)、(2); 另一方面, 电压的升高也有利于阳极直接氧化和 PDS 在阳极激发的过渡态结构的非自由基氧化.

2.2.3 初始 pH 对卡马西平降解的影响

将溶液初始 pH 分别调节至 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 探究其对阴极保护强化 ACF 激活 PDS 降解卡马西平的影响. 结果如图 6 所示, 在 pH = 3 的强酸性条件在, 卡马西平去除效果最好, 30 min 降解率达

98.78%;而在 pH = 11 的强碱条件下,卡马西平的降解率最低.

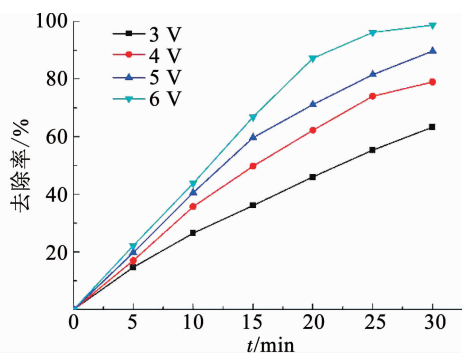


图5 电压对去除卡马西平的影响

Fig. 5 Effect of voltage on the removal of carbamazepine

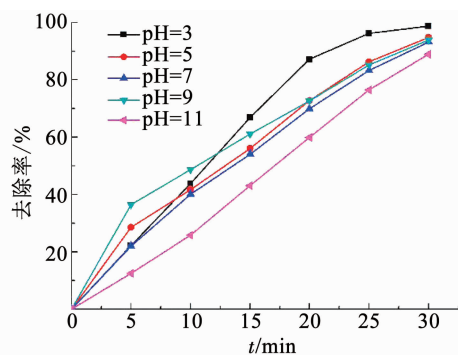


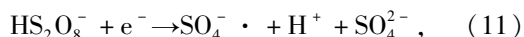
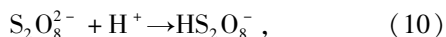
图6 初始 pH 对去除卡马西平的影响

Fig. 6 Effect of pH on the removal of carbamazepine

pH 对体系的影响非常复杂,既能影响体系中自由基氧化剂的产生和转化同时影响污染物卡马西平的电荷性和活性炭纤维吸附作用.而由于阳极表面 pH 受溶液 pH 影响很小,pH 对在阳极表面发生的氧化作用影响不明显^[21].

卡马西平具有两级解离常数,在 pH < 5 时,呈现带正电态和分子态;而 5 < pH < 12,呈分子态^[24].在酸性条件下,卡马西平更倾向于带正电,有利于其在阴极活性炭纤维上吸附;同时酸性条件下 PDS 中的非对称 O—O 键断裂活化能降低^[25],进而有利于其在阴极形成更多的硫酸根自由基,提高氧化效率.但有研究显示,在酸性条件下也有副反应发生,如式(9)~(11)^[26].

酸性条件:

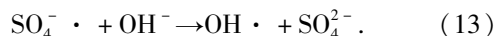
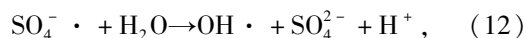


影响自由基氧化,本实验结果与其不符,可能是由于其他有利因素抵消,或者硫酸根自由基与卡马西平快速反应.

在碱性条件下,一方面活性炭纤维对卡马西平

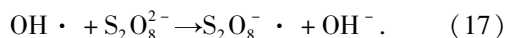
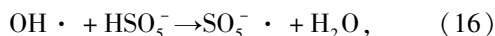
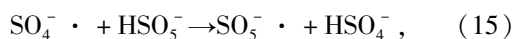
的吸附能力减弱;另一方面,部分硫酸根自由基反应生成羟基自由基,如式(12)、(13).

中性及碱性条件:



羟基自由基和硫酸根自由基发生一系列中间自由基副反应,如式(14)~(17).

间接自由基反应:



氧化卡马西平的硫酸根自由基和羟基自由基减少,同时,羟基自由基存在时间短于硫酸根自由基^[8],传质效果不如硫酸根自由基.因此,碱性条件下卡马西平去除效果较差.

2.3 外加电流阴极保护增强 ACF 激活 PDS 体系的作用机制

2.3.1 外加电流对 ACF 激活 PDS 体系中 ACF 的影响

活性炭作为一种绿色、高效的吸附剂和催化剂,被广泛地关注和研究.许多研究已经证实,活性炭能够催化臭氧、PDS 等产生强氧化性的羟基自由基和硫酸自由基^[14,16,27-29],但同时在反应过程中,活性炭容易遭到氧化破坏,导致其催化活性降低. Ania 等^[30]发现阴极电场对活性炭具有保护作用,在活性炭阴极的石墨层存在着一层网状电子,当含氧活性物质靠近时,活性物质获得电子变成氧化性较弱或者无氧化性的物质.因此,外加电场电流有可能实现对 ACF 的保护作用.研究对比了 ACF 激活 PDS 体系和阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系在 ACF 重复使用下降解能力变化.结果显示,当反应 50 次后,ACF 激活 PDS 体系对卡马西平的氧化降解率从 26.9% 降低至 11.7%,去除能力大幅下降;而经过 100 次反应后的阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系的氧化降解率由 98.8% 降低至 97.3%,与初次的氧化降解率相差甚微.

为了进一步说明两种体系在运行过程中对 ACF 性质影响的差异,对原始 ACF(样品 a)、在阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系重复反应 100 次的 ACF(样品 b)、在 ACF 激活 PDS 体系中重复反应 50 次的 ACF(样品 c)进行电镜扫描和酸碱官能团滴定.如图 7 所示,ACF 样品 b 表面依旧光滑,几乎没有破坏;但是样品 c 表面凹凸不平,说明其有可能在活化 PDS 产生硫酸根自由基的过程中被破坏.

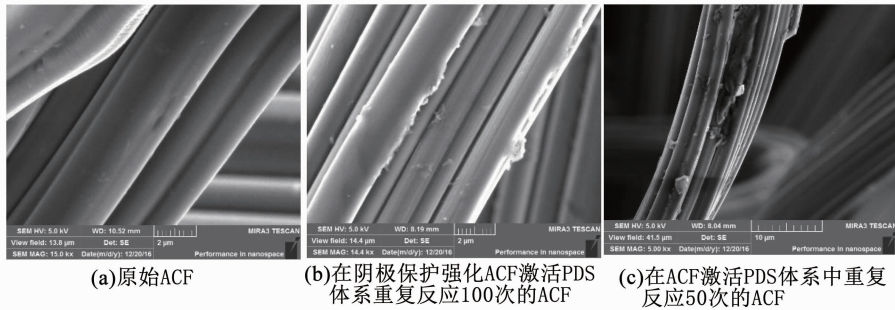


图 7 ACF 电镜扫描

Fig. 7 SEM of ACF

对活性炭纤维样品 a、b、c 进行酸碱官能团滴定结果如图 8, 相比原始 ACF, 样品 b 酸碱官能团没有发生显著的变化; 而样品 c 酸性官能增加 31%, 碱性官能团减少到 30%。

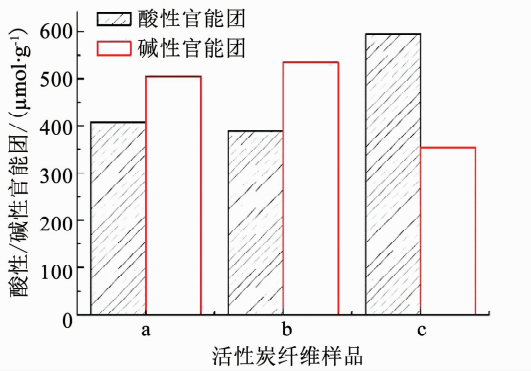


图 8 原始 ACF、在阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系重复反应 100 次的 ACF 及在 ACF 激活 PDS 体系中重复反应 50 次的 ACF 的酸碱官能团

Fig. 8 Functional groups of the original ACF, ACF reacted in electrically protected and enhanced ACF activating PDS system for 100 times, and ACF reacted in ACF activating PDS system for 50 times

上述结果表明, 在多次重复反应后 ACF 激活 PDS 体系的 ACF 表面遭到破坏, 酸碱官能团发生变化, 催化能力降低; 而在阴极保护增强 ACF 激活 PDS 体系中的 ACF 受到保护, 经过多次重复利用, 仍然保持较好的催化活性. 因此, 在 ACF 上施加阴极电场时使得 ACF 从一种促进剂转化为另一种催化剂^[31], 提高了反应体系中有有机污染物的降解效率。

2.3.2 自由基捕获剂对降解卡马西平的影响

前期许多研究表明, 在阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系去除卡马西平过程中, 可能是由硫酸根自由基或羟基自由基起主要作用的自由基氧化, 也可能遵循非自由基氧化, 需要进一步验证. 自由基难以直接检测, 但可以通过自由基捕获剂间接检测体系中自由基的存在. 选择叔丁醇、甲醇两种自由基捕获

剂进行实验研究, 当反应溶液中分别加入 5.0, 10 mmol/L 的叔丁醇时, 阴极保护增强 ACF 激活 PDS 体系对卡马西平的降解率分别降低了 0.9% 和 6.1%; 而向反应溶液中分别加入 5.0, 10 mmol/L 的甲醇时, 体系对卡马西平的降解率分别降低了 21.4% 和 26.2%, 能够显著抑制该体系对卡马西平的去。

甲醇能够同时与羟基自由基和硫酸根自由基快速反应, 而叔丁醇与羟基自由基快速反应, 但与硫酸根自由基的反应速度相对较慢^[32-33]. 根据实验结果, 甲醇对该体系降解卡马西平抑制作用明显, 说明体系中可能存在硫酸根自由基或者羟基自由基; 而叔丁醇的抑制程度很小, 叔丁醇可以快速淬灭羟基自由基而不能快速淬灭硫酸根自由基, 由此可以推测, 在阴极保护增强 ACF 激发 PDS 体系中, 硫酸根自由基起主导作用. 本研究结果与 Song 等^[22]提出的电激活 PDS 体系氧化卡马西平是以 PDS 在阳极的特殊过渡态结构非自由基氧化为主要途径的结论不同. 这可能由于本研究采用了活性炭纤维阴极对卡马西平的吸附聚集和对 PDS 转化硫酸根自由基过程的增强作用, 最终强化了卡马西平在阴极的降解效果(见图 9). 因此, 外加电流阴极保护强化 ACF 激活 PDS 技术结合了增强的阴极硫酸根自由基氧化和阳极 PDS 非自由基氧化, 具有很好的应用前景。

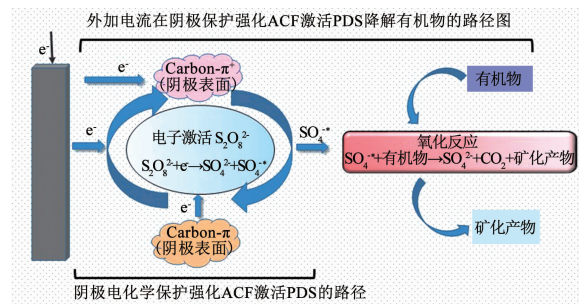


图 9 外加电流阴极保护强化 ACF 激活 PDS 氧化的主要路径
Fig. 9 Main oxidation route of electrically protected and enhanced ACF activating PDS system in cathode

3 结 论

1) 阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系对卡马西平的降解率明显高于 ACF 激活 PDS、电解等体系,具有明显的协同作用。

2) 在阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系中,存在一个适宜的 PDS 浓度,过高的 PDS 浓度反而对体系降解有机污染物起到抑制作用;电压的提高有利于激活 PDS,提高体系对有机物的降解率;初始 pH 为碱性时不利于体系对污染物的降解。

3) 阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系中 ACF 经过上百次的重复使用后,依然保持性质稳定,体系去除效果稳定。阴极电场对 ACF 具有保护作用,可以避免 PDS 对其表面的氧化或破坏,从而大大延长其使用寿命。

4) 在阴极保护强化 ACF 激活 PDS 体系氧化降解有机物过程中,自由基氧化在体系中起着重要作用,而硫酸根自由基起主导作用。

参考文献

[1] KOSJEK T, ANDERSEN H R, KOMPARE B, et al. Fate of carbamazepine during water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(16): 6256

[2] SCHEYTT T, MERSMANN P, LINDSTÄDT R, et al. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments[J]. *Chemosphere*, 2005, 60(2): 245

[3] ZHANG Yuqing, GEISSEN S, GAL C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(8): 1151

[4] TERNES T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers[J]. *Water Research*, 1998, 32(11): 3245

[5] PAXÉUS N. Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment [J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2004, 50(5): 253. DOI:10.2166/wst.2004.0335

[6] 陈晓暘, 薛智勇, 吴丹, 等. 基于硫酸自由基的高级氧化技术及其在水处理中的应用[J]. *水处理技术*, 2009, 35(5): 16

CHEN Xiaoyang, XUE Zhiyong, WU Dan, et al. Advanced oxidation technology based on sulfuric acid free radicals and its application in water treatment [J]. *Technology Water Treatment*, 2009, 35(5): 16. DOI:10.16796/j.cnki.1000-3770.2009.05.005

[7] MATTA R, TLILI S, CHIRON S, et al. Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9(3): 347

[8] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 224(1): 10

[9] 马京帅, 吕文英, 刘国光, 等. 吉非罗齐在热活化过硫酸盐体系中的降解机制研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(10): 3774

MA Jingshuai, LV Wenyong, LIU Guoguang, et al. Degradation mechanism of gemfibrozil in heat-activated persulfate oxidation process[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(10): 3774. DOI:10.13671/j.hjkxxb.2016.0064

[10] SHU Hungyee, CHANG Mingchin, HUANG Shiwei. UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(4/5): 1013

[11] 高金龙, 王玉琳, 孟庆来, 等. 二价铁活化过硫酸盐降解土壤中十溴联苯醚[J]. *环境工程学报*, 2016(12): 7339

GAO Jinlong, MA Yulin, MENG Qinglai, et al. Degradation of decabromodiphenyl ether in soil by sulfate activated with ferrous ions [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016(12): 7339. DOI:10.12030/j.cjee.201507210

[12] TEEL A L, AHMAD M, WATTS R J. Persulfate activation by naturally occurring trace minerals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196(1): 153

[13] QI Chengdu, LIU Xitao, LIN Chunye, et al. Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 6

[14] SAPUTRA E, MUHAMMAD S, SUN H, et al. Activated carbons as green and effective catalysts for generation of reactive radicals in degradation of aqueous phenol[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(44): 21905

[15] 施周, 毕晨, 周石庆, 等. 铁电极活化过硫酸盐对金橙 G 的降解[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1335

SHI Zhou, BI Chen, ZHOU Shiqing, et al. Degradation of iron electrode as sodium persulfate activator for orange G [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(3): 1335. DOI: 10.12030/j.cjee.201511172

[16] YANG Shiyong, YANG Xin, SHAO Xueting, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 659

[17] SÁNCHEZ-POLO M, VON G U, RIVERA-UTRILLA J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into *OH radicals; Influence of operational parameters [J]. *Water Research*, 2005, 39(14): 3189

[18] FARIA P C C, ÓRFÃO J J M, PEREIRA M F R. Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence of chemical and textural properties [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(8): 2715. DOI: 10.1021/ie060056n

[19] ZHAO Huazhang, SUN Yan, XU Lina, et al. Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(1): 46. DOI:10.1016/j.chemosphere.2009.10.034

[20] LUO Haijian, LI Chaolin, SUN Xue, et al. Cathodic indirect oxidation of organic pollutant paired to anodic persulfate production [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 792: 110

[21] SONG Haoran, YAN Linxia, MA Jun, et al. Nonradical oxidation from electrochemical activation of peroxydisulfate at Ti/Pt anode: Efficiency, mechanism and influencing factors [J]. *Water Res*, 2017, 116: 182. DOI:10.1016/j.watres.2017.03.035

- [22] HORI H, YAMAMOTO A, HAYAKAWA E, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2383
- [23] LIU Jialu, ZHONG Shuang, SONG Yunpeng, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 809: 74
- [24] SONGLIN W, NING Z. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 156. DOI:10.1016/j.ultsonch.2015.09.008
- [25] KOLTHOFF I M, MILLER I K. The chemistry of persulfate. 1. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ions in aqueous medium[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(7): 3055. DOI:10.1021/ja01151a024
- [26] 朱思瑞, 高乃云, 鲁仙, 等. 热激活过硫酸盐氧化降解水中双酚 A [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(1): 188
ZHU Sirui, GAO Naiyun, LU Xian, et al. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by thermally activated sulfate oxidation[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(1): 188. DOI:10.3969/j.issn.1000-6923.2017.01.024
- [27] 史宸菲, 薛瑞杰, 李雨濛, 等. 不同活性炭活化过硫酸盐的效能及机理的规律研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(4): 1501
SHI Chenfei, XUE Ruijie, LI Yumeng, et al. Efficiency and mechanism of persulfate activation using different activated carbons [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(4): 1501. DOI: 10.13671/j. hjkxxb. 2017. 0494
- [28] 冯玥, 石文静, 谭德俊, 等. 活性炭催化臭氧氧化处理染料废水生化出水研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(10): 2724
FENG Yue, SHI Wenjing, TAN Dejun, et al. Tertiary purification of biologically-treated effluent of dye-making wastewater by activated carbon catalytic ozonation[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(10): 2724. DOI:10.13671/j. hjkxxb. 2013. 10. 019
- [29] MORENO-CASTILLA C, FONTECHA-CAMARA M A, ALVAREZ-MERINO M A, et al. Activated carbon cloth as adsorbent and oxidation catalyst for the removal of amitrole from aqueous solution [J]. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2011, 17(3): 413
- [30] ANIA C O, BÉGUIN F. Electrochemical regeneration of activated carbon cloth exhausted with bentazone[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4500
- [31] LIU Zhen, ZHAO Chun, WANG Pu, et al. Removal of carbamazepine in water by electro-activated carbon fiber-peroxydisulfate: Comparison, optimization, recycle, and mechanism study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 28
- [32] BUXTON GEORGE V, GREENSTOCK CLIVE L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513
- [33] NETA P, HUIE R E, ROSS A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous-solution [J]. *Journal of Physics and Chemical Reference Data*, 1988, 17(3): 1027

(编辑 刘 彤)